

**В. С. Миллер\***

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

\* *veronika\_miller2@bk*

Научный руководитель – канд. техн. наук *Е. Е. Корниенко*

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Исследовано влияние температуры нагрева на структурные преобразования в покрытиях из самофлюсующегося материала, легированного цирконием. Методами растровой электронной микроскопии, а также микрорентгеноспектрального анализа показано, что в покрытиях до оплавления по границам частиц самофлюсующегося порошка расположены волнообразные прослойки.

Оплавленные покрытия состоят из дендритов, представляющих собой твердый раствор Cr, Fe и Si в  $\gamma$ -Ni, боридов хрома (CrB) и карбидов хрома ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), а также карбидов циркония (ZrC). Установлено, что карбиды циркония (ZrC) выделяются в виде мелких включений.

*Ключевые слова:* легирование, самофлюсующиеся покрытия, Ni–Cr–Si–B, плазменное напыление.

**V. S. Miller**

## EFFECT OF ZIRCONIUM ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SELF-FLUXING NICKEL-BASED COATINGS

The article reports the research into the effects of heating temperature on structure of the Ni–Cr–Si–B plasma coatings with the addition of zirconium. The coatings research was carried out using scanning electron microscopy and EDS analysis.

The melted coatings are characterized by the presence of  $\gamma$ -Ni solid solution dendritic, chromium borides (CrB), chromium carbides ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) and zirconium carbides (ZrC). It was established, that ZrC separate out as small inclusions.

*Keywords:* alloying, self – fluxing coatings, Ni–Cr–Si–B, plasma spraying.

### Введение

Одной из актуальных задач современного машиностроения является создание таких материалов, которые могут работать при повышенных температурах, быть устойчивыми в химических средах, а так же работать в условиях износа. Одним из перспективных методов повышения

перечисленных характеристик является формирование покрытий на поверхности деталей. Сплавы системы Ni–Cr–Si–B, обладавая высокой твердостью и износостойкостью [1], а также устойчивостью к химической коррозии и окислению [2] нашли широкое применение в таких отраслях промышленности, как металлургическая, горно-нефтедобывающая, химическая и машиностроительная.

Одним из распространенных способов получения покрытий из самофлюсующихся сплавов является технология плазменного напыления. Главными преимуществами этой технологии являются возможность получения покрытий, обладающих высокой адгезией и низкой пористостью. Однако основным недостатком этой технологии является их высокая скорость охлаждения, которая способствует снижению трещиностойкости. Согласно данным работы [3] выявлено, что при формировании покрытий этими методами в материале образуются грубые включения CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> или Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, являющиеся причиной зарождения и распространения трещин. Наиболее эффективным способом решения данной проблемы является изменение структуры самофлюсующихся покрытий за счет легирования.

### **Методы и материалы**

В качестве исходных материалов использовали самофлюсующийся порошок на основе никеля (Ni – основа, 15 % Cr, 3 % Si, 2 % B, 0,4 % C) размерами 40...100 мкм и порошок циркония размерами 5...10 мкм. Покрытия формировали из смеси порошков 98 мас. % ПР-Н77Х15С3Р2 и 2 мас. % Zr.

Порошковую смесь подготавливали в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Порошки перемешивали в стальном стакане объемом 250 мл при помощи стальных шаров диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров к порошковой смеси составляло 3 : 1. Режимы перемешивания: время – 30 мин, частота вращения опорного диска – 100 мин<sup>-1</sup>.

Плазменное напыление осуществляли в Институте прикладной и теоретической механики СО РАН на установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50-01». Смеси порошков наносили на трубы из низкоуглеродистой стали 20. Внутренний диаметр труб составлял 60 мм, толщина стенки – 3 мм. Перед напылением поверхность стальных труб очищали при помощи пескоструйной обработки. Режимы плазменного напыления: сила тока – 140 А, напряжение – 265 В, дистанция напыления – 170 мм. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Функцию защитного, транспортирующего и фокусирующего газов выполняла смесь воздуха и пропан-бутана.

После напыления трубы с покрытиями оплавляли в лабораторных электрических печах камерного типа (СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ИЗ) в течение 10 минут при температуре 1050 °С, затем образцы охлаждали на воздухе.

Металлографические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP с микроанализатором EDS X-Act. Образцы для растровой электронной микроскопии представляли собой поперечные микрошлифы, подготовленные по стандартной методике, включающей шлифование и полирование суспензиями.

### Результаты исследований

На рис. 1 представлены изображения покрытий на основе самофлюсующегося порошка до оплавления без и с добавкой 2 % Zr. Было выявлено, что в покрытиях встречаются неоплавленные и недеформированные частицы (рис. 1, тип А), неоплавленные, но пластически деформированные частицы (рис. 1, тип В) и частицы, которые оплавлились полностью (рис. 1, тип С). Кроме того, в покрытие легированном 2 % Zr по границам частиц самофлюсующегося порошка расположены волнообразные прослойки (1 на рис. 1). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (табл. 1), можно предположить, что прослойки представляют собой области обогащенные цирконием.

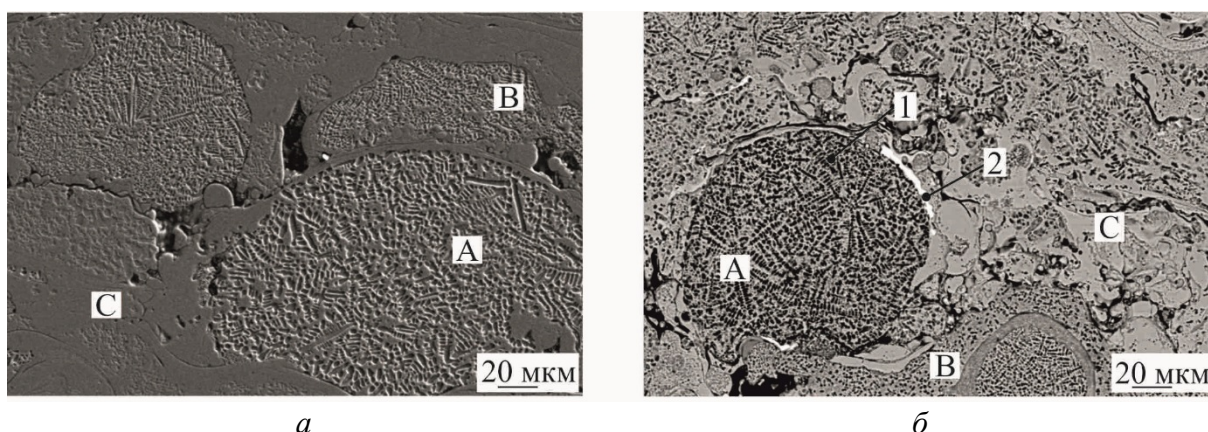


Рис. 1. Микроструктура плазменных покрытий до оплавления: *а* – изображение покрытия из порошка NiCrSiB, полученное во вторичных электронах; *б* – изображение покрытия из смеси порошков NiCrSiB + 2 % Zr, полученное в отраженных электронах

Таблица 1

Результаты локального химического анализа с рис. 1

Участок	Химические элементы						
	Ni	Cr	Si	Fe	B	C	Zr
1	73,95	7,57	9,87	5,45	–	3,16	–
2	26,89	7,28	1,78	1,39	–	14,60	18,04

В результате микроструктурных исследований было выявлено, что полученные покрытия неоднородны по сечению. С целью получения более однородной по сечению структуры, покрытия оплавливали при температуре 1050 °С. Изображения покрытий без и с добавкой Zr после оплавления, а

также результаты локального химического анализа представлены на рис. 2 и табл. 2.

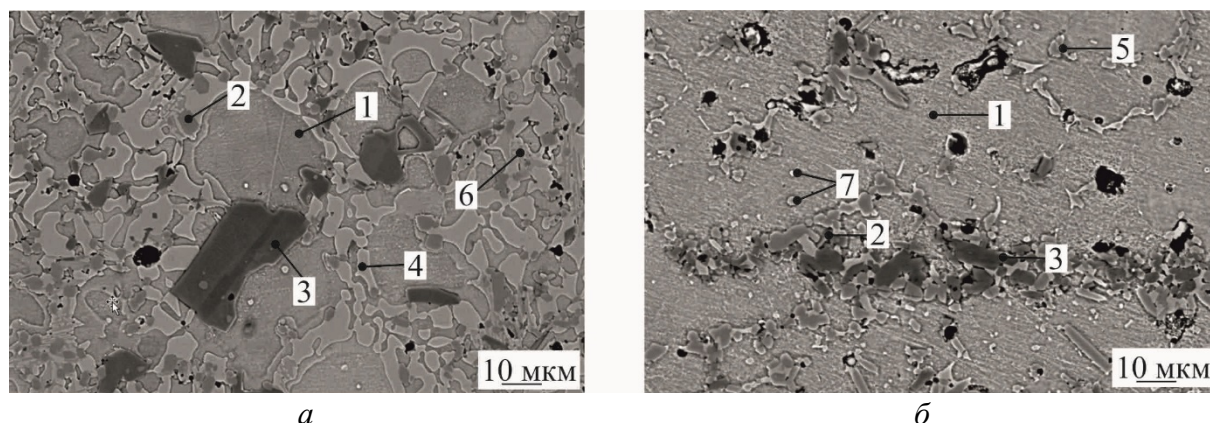


Рис. 2. Микроструктура плазменных покрытия после оплавления при 1050 °С:  
*a* – покрытия, полученные из порошка NiCrSiB; *б* – покрытия, полученные из смеси порошков NiCrSiB + 2 % Zr

Таблица 2

Результаты локального химического анализа с рис. 2

Участок	Химические элементы						
	Ni	Cr	Si	Fe	B	C	Zr
1	74,38	9,44	9,97	6,21	–	–	–
2	12,39	55,29	0,64	2,25	–	29,43	–
3	0,82	41,48	–	–	56,31	–	–
4	47,32	3,68	–	1,74	47,25	–	–
5	54,26	18,31	3,76	2,32	–	14,71	1,09
6	57,66	4,78	16,1	1,88	19,58	–	–

Видно, что покрытия без добавки и с добавкой циркония после оплавления состоят из дендритов твердого раствора Cr, Fe и Si в  $\gamma$ -Ni (1 на рис. 2). Пластинки гексагональной формы (2 на рис. 2) – это карбид хрома ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), а темно-серые частицы – борид хрома (CrB) (3 на рис. 2). Междендритное пространство в покрытиях без добавки циркония заполнено эвтектикой Ni–Ni<sub>3</sub>B (4 на рис. 2). Кроме того, согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, участок 6 на рис. 2 содержит повышенное количество кремния, а также бор и никель. Это может свидетельствовать о наличии фаз с данными элементами. Анализ диаграммы состояния Ni–Si–B позволяет предположить, что эти области представляют собой двойную эвтектику Ni<sub>3</sub>B–Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B [4]. Добавка циркония способствует формированию другого типа эвтектики – Ni–Ni<sub>5</sub>Zr (5 на рис. 2). В покрытиях с добавкой циркония также наблюдаются мелкие включения с ярким контрастом. Согласно данным локального химического анализа – это карбид циркония (ZrC) (7 на рис. 2).

## Выводы

1. В результате микроструктурных исследований было выявлено, что оплавление покрытий без и с добавкой циркония позволяет получить однородную по сечению структуру.

2. На основании данных, полученных растровой электронной микроскопией, а также микрорентгеноспектрального анализа установлено, что в покрытиях до оплавления по границам частиц самофлюсующегося порошка равномерно распределены волнообразные прослойки обогащенные цирконием.

3. Растровой электронной микроскопией показано, что покрытия NiCrSiB + Zr после оплавления состоят из дендритов никеля, междендритное пространство заполнено боридами и карбидами хрома. Кроме того, наблюдались мелкодисперсные карбиды циркония.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chaliampalias D. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings / D. Chaliampalias // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 3605–3612.
2. Hemmati I. Effects of the alloy composition on phase constitution and properties of laser deposited Ni–Cr–B–Si coatings / I. Hemmati, V. Ocelik, J. Th. M. De Hosson // *Physics Procedia*. 2013. V. 41. P. 302–311.
3. Microstructural design of hardfacing Ni–Cr–B–Si–C alloys / I. Hemmati [et al.] // *Acta Materialia*. V. 61. 2013. P. 6061–6070.
4. Tokunaga T. Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni–Si–B system / T. Tokunaga, K. Nishio, M. Hasebe // *Journal of Phase Equilibria*. V. 22. № 3. 2001.